

<p>84-049658/09 AKAD WISSENSCHAFT DDR 24.12.81-DD-236231 (02.11.83) C08g-05/10 Continuous prepn. of polyether:alcohol - from living pre-polymer and starter, in coil reactor</p>	<p>A25 DEAK 24.12.81 "DD -203-735-A"</p>	<p>A(2-A6, 2-A7, 5-A18, 5-E1, 5-G3, 5-H1, 8-D)</p>
<p>C84-020945</p> <p>In continuous prepn. of polyether-alcohols (I), a living pre-polymer (II), consisting of a polymerisable oxirane cpd., (III), a double metal cyanide as catalyst, and a starter (IV) contg. OH grps., are fed with 1 or more oxirane cpds., through 1 or more inlets, at 20-140°C, in 1 or more stages, into a reactor operating continuously.</p>	<p><u>PROCESSES</u> Prodn. is esp. in a coil reactor with dia. 0.5-50 mm and length 5-100 m, with 1-15 inlets. Pref., (II) is metered in at the beginning of the coil, and the oxirane cpd. is fed in countercurrent to (II), to maintain a reactor pressure of not above 0.5 MPa. Opt., further (III) are fed in through other inlets. (I) is withdrawn through a valve at the outlet from the reactor, at a rate detmng. the mol. wt. Pref., deviations of mol. wt. are noted by continuous measurement of density, and the rate of withdrawal of (I) is regulated accordingly. Partic., the coil reactor is arranged as a heating coil in a 2nd reactor, in which another reaction is carried out at 20-140°C. (III) is propylene oxide (claimed), epichlorohydrin, allyl glycidyl ether, butadiene oxide, or styrene oxide. (IV) is a diol and/or triol.</p>	<p>DD-203735-A+</p>
<p><u>USES</u> (I) are used in prepn. of polyurethanes, surfactants, additives and hardeners for polyester and polyepoxide resins.</p>	<p><u>ADVANTAGES</u> Uniform (I) can be prepd. The functionality of (I) is determined by that of (II), and the mol. wt. is determined by the residence time in the reactor, the reaction temp., and the feed rate of the monomeric reactants. Addn. of heat is not necessary.</p>	

BEST AVAILABLE COPY

EXAMPLE

The reactor was a coil, 126 m long and 6 mm inner dia., placed in a stirred reactor. A mixt. of propylene oxide, Zn hexacyanocobaltate-ethylene glycol dimethyl ether, and dipropylene glycol (500:12.3:800 by wt.) was metered through the inlet to the coil, at 20 g/min.

Propylene glycol was fed through an orifice 27.5 m from this inlet, at a rate to give a reactor pressure not above 0.5 MPa. When the mixt. had passed along 110 m of the coil, propylene oxide was fed through a 2nd orifice at this position, at a rate to give a final prod. with mol. wt. 2200.

The propylene oxide feed rates were: 75 g/min at the 1st orifice, and 105 g/min. at the 2nd orifice. The discharge rate was 190-210 ml/min. The slightly opaque prod. had OH number 51.1; iodine number 0.12; pH 6.83; acid number 0.012; viscosity 542 mPa.s; mol. wt. 2180. (7pp510RBHDwgNo0/0).

DD-203735-A

BEST AVAILABLE COPY



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433 6461

(11)

203 735

Int.Cl. 3(51) C 08 G 65/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G 2362 315

(22) 24.12.81

(44) 02.11.83

(71) ADW DER DDR, DD:

(72) BEHRENDT, GERHARD, DR. RER. NAT., DIPL. CHEM., WAGNER, GUENTER, DR. SC. NAT., DIPL. CHEM.
ANDERS, PETER, DIPL. ING., DD.

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR ZIF ORGAN. CHEMIE BfPN 1199 BERLIN RUDOWER CHAUSSEE 5

(54) **VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen, die zur Herstellung von Polyurethanen, oberflächenaktiven Stoffen, verschiedenen Additiven und Härterkomponenten für Polyester- und Polyepoxidharze verwendet werden können.

Erfindungsgemäß wird ein lebendes Prepolymers, bestehend aus einer polymerisationsfähigen Oxiranverbindung, einem Polymerisationskatalysator aus der Gruppe der Doppelmetallcyanide und einem hydroxylgruppenhaltigen Starter, mit einer oder mehreren Oxiranverbindungen in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 140 °C in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor in einer oder mehreren Stufen umgesetzt. Vorteilhaft erfolgt dies in einem Schlangenreaktor mit mehreren Einspeisungsöffnungen, der am Anfang der Schlange mit einer Dosierpumpe und am Ende der Schlange mit einer Drosselvorrichtung ausgestattet ist. Die Oxiranverbindung wird vorteilhafterweise im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Polymeren eingebracht, wobei der Druck im Reaktor 0,5 MPa nicht übersteigen soll. Die Erfindung kann insbesondere in der chemischen Industrie Anwendung finden.

BAD ORIGINAL

Best Available Copy

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen, gekennzeichnet dadurch, daß ein lebendes Prepolymere, bestehend aus einer polymerisationsfähigen Oxiranverbindung, einem Polymerisationskatalysator aus der Gruppe der Doppelmetallcyanide und einem hydroxylgruppenhaltigen Starter, mit einer oder mehreren Oxiranverbindungen bei einer Temperatur von 20 bis 140 °C in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor in einer oder mehreren Stufen durch ein- oder mehrfache Einspeisung umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das lebende Prepolymere aus Propylenoxid, einem Diol oder Triol oder einem Gemisch davon und einer Doppelmetallcyanidkomplexverbindung hergestellt worden ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das lebende Prepolymere in einem Schlangenreaktor, welcher mit 1 bis 15 Einspeisungen und einer Drosselvorrichtung am Ende versehen ist, über eine Dosierpumpe, die den Einlaßstutzen am Anfang der Schlange sperrt, eingebracht wird, danach die monomere Oxiranverbindung über eine Einspeisungsöffnung im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Prepolymeren mit solcher Geschwindigkeit einge-mischt wird, daß der Druck im Reaktor 0,5 MPa nicht übersteigt, gegebenenfalls weitere Oxiranverbindungen über andere Einspeisungen zugeführt werden und nach erfolgter Polymerisation das Reaktionsprodukt über die Drosselvorrichtung mit einer die Molmasse bestimmenden Geschwindigkeit ausgetragen wird.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß durch ständige Messung der Dichte Abweichungen vom vorgegebenen Standard der Molmasse der Polyetheralkohole festgestellt werden und danach die Geschwindigkeit des Austrags an Reaktionsprodukt gesteuert wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen, die zur Herstellung von Polyurethanen, oberflächenaktiven Stoffen, verschiedenen Additiven und Härterkomponenten für Polyester- und Polyepoxidharze verwendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen sind bekannt. Diese Verfahren gehen im allgemeinen von einem Startergemisch mit alkalischen Katalysatoren oder von bereits teilweise mit Alkylenoxiden umgesetzten Starter-Alkali-Gemischen aus. So wird beispielsweise in der DE-PS 12 55 653 ein kontinuierliches Verfahren beschrieben, nach dem die Herstellung von Polyglykolen aus Diolen, starken Alkalien und Epoxidverbindungen bei 170 bis 230 °C innerhalb von 15 bis 80 Sekunden erfolgt. Ein ähnliches Verfahren gemäß DE-OS 23 58 874 arbeitet in einem Temperaturbereich von 190 bis 290 °C. Die Herstellung von Glykolen wird in der DE-OS 26 28 778, von Polyethylenglykolen oder Monoethern der Glykole in der DE-AS 11 17 123 beschrieben. Die Umsetzung



von Alkylperoxidgemischen an polyfunktionellen Startern kann nach einem anionischen Verfahren gemäß US-PS 2 988 572 in einem Schlangenreaktor erfolgen. Weitere Verfahren werden in der GB-PS 1 079 304 und FR-PS 1 382 326, nach letzterem entstehen hochfunktionelle, kurzkettige Polyetheralkohole, aufgezeigt.

Gemäß DD-WP 142 809 und 106 823 sind zur kontinuierlichen Herstellung von Polyetheralkoholen durch anionische Verfahren lange Rohrreaktoren erforderlich. Auch in der DE-OS 29 00 167 und in der Patentanmeldung DD-WP C 08 G/225 535 sind entsprechende Verfahren beschrieben. In der US-PS 3 050 511 wird die Herstellung von Block-Copolymeren durch Addition von Epoxidverbindungen an "lebende Anionen" dargestellt.

Diesen Verfahren ist gemeinsam, daß es sich stets um eine anionische Polymerisation handelt, das bedeutet, daß die in der ersten Reaktionsphase entstehende Wärmemenge größer als die zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur notwendige ist und in der zweiten Reaktionsphase eine Wärmezufuhr erforderlich wird, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu sichern.

Weiterhin ist bei einem anionisch katalysierten Verfahren eine gleichbleibende Reaktionsgeschwindigkeit nicht problemlos erreichbar. Es werden deshalb zur Verbesserung der Verfahrensdurchführung lange und folglich ökonomisch aufwendige Reaktoren eingesetzt.

Nachteilig bei diesen Verfahren ist auch, daß die vorgeschlagenen Startergemische nicht lagerstabil und sehr empfindlich gegen geringe Feuchtigkeitsaufnahme aus der Atmosphäre sind.

Zugleich darf wegen eines möglichen ungünstigen Temperaturprofils der Reaktordurchmesser etwa 20 bis 25 cm nicht übersteigen, so daß damit der Durchsatz beziehungsweise die Ausbeute begrenzt wird. Dabei ist die Herstellung von Block-Copolymeren an die Notwendigkeit vieler Einpipettungen gebunden.



Hinzu kommt, daß bei relativ hohen Temperaturen gearbeitet wird, was Nebenreaktionen begünstigt und damit zu erheblicher Unsauberkeit der Reaktionsprodukte führt (siehe z. B. H. Becker, Vortrag auf dem Kolloquium "Ionische Polymerisation" Berlin, Dezember 1980, Stolarzewicz, Becker, Wagner, Acta Polym. 32 (8), 483 (1981); 32 (12), 764 (1981) und 33 (1), 34 (1982)).

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein technisch einfach zu realisierendes, kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von einheitlichen Polyetheralkoholen zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, daß erfindungsgemäß ein lebendes Prepolymer, bestehend aus einer polymerisationsfähigen Oxiranverbindung, einem Polymerisationskatalysator aus der Gruppe der Doppelmetallcyanide und einem Hydroxylgruppenhaltigen Starter, mit einer oder mehreren Oxiranverbindungen bei einer Temperatur von 20 bis 140 °C in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktor in einer oder mehreren Stufen durch ein- oder mehrfache Einspeisung umgesetzt wird.

Hierbei werden die Funktionalität des entstehenden Polyetheralkohols nur durch die Funktionalität des lebenden Prepolymeren und die Molmasse durch die Verweilzeit im Reaktor, durch die Reaktionstemperatur und die Geschwindigkeit der Einspeisung der monomeren Reaktionskomponente bestimmt.

Geeignete Reaktoren sind beispielsweise Schlangenreaktoren mit einem Rohrdurchmesser von 0,5 bis 50 mm mit mindestens einer Einspeisung für das Monomere. Dieses wird bevorzugt im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Prepolymeren in den Reaktor eingebracht. Das Ende des Reaktors ist derart ausgebildet, daß durch eine Drosselvorrichtung die Entnahme des fertigen Polymerisats mit einer die Molmasse



bestimmenden Geschwindigkeit erfolgen kann. Weitere Beispiele für Rohrreaktoren sind rohrförmige Reaktoren mit einer Länge von 5 bis 100 m, welche auch in mehreren Lagen verwendet werden können und die dann in jeder Lage mindestens eine Einspeisung für Monomere aufweisen. Auch Perkolatoren sind zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendbar, wobei auch hier das Monomere bevorzugt im Gegenstrom zur Fließrichtung des lebenden Prepolymers eingespeist wird.

Die bei der Polymerisation entstehende Wärme kann für andere Reaktionen genutzt werden. Vorteilhaft ist es deshalb, die Polymerisationsreaktoren als Heizschlange in einem zweiten Reaktor auszubilden, in welchem eine Reaktion bei einer Temperatur zwischen 20 und 140 °C durchgeführt werden soll.

Das als Ausgangsprodukt verwendete lebende Prepolymere ist nach dem Verfahren zur Herstellung lebender Polyetheralkohol-Stämme (Patentanmeldung WP C 08 G/236230/7) erhältlich. Danach wird zuerst aus einem metallisch-koordinativ wirkenden Katalysator, beispielsweise eine Doppelmetallcyanidkomplexverbindung, und einer Oxiranverbindung, bevorzugt wird Propylenoxid eingesetzt, ein Reaktionsgemisch hergestellt, welchem man nach der Initiierungsphase eine Mischung aus einem hydroxylgruppenhaltigen Starter und aus weiteren Anteilen einer oder mehrerer Oxiranverbindungen zufügt, wobei die Temperatur 120 °C nicht übersteigen soll. Nach Beendigung der Reaktion liegt ein lagerstabiles, polymerisationsfähiges Polyetherol vor, welches in dieser Form direkt für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbar ist.

Als monomere Oxiranverbindung sind niedere Alkylenoxide wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, ferner Butadienoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin, Alkylglycidether, Alkenylglycidether und Glycidol geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil, daß zur Aufrechterhaltung der Reaktion in der Regel keine Wärmezuführung notwendig ist und daß während der Reaktionsdauer die



Oxirenverbindung gleichmäßig zugegeben werden kann, unabhängig von der Molmasse des Endproduktes und ohne die Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf des Verfahrens wesentlich zu verändern.

Ausführungsbeispiel

Der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Schlangenreaktor, der sich in einem Rührkessel befindet, besteht aus einem 126 m langen Rohr von 6 mm Innendurchmesser. Der Durchmesser der Schlange beträgt 83 cm. Am oberen Ende des Rohres befindet sich ein Einlaßstutzen, der durch eine Kolbenpumpe gespeist wird. Es befinden sich zwei weitere Einspeisungen am Reaktor, und zwar die erste in der 1C. Mündung (nach 27,5 m Rohrlänge) und die zweite in der 4C. Mündung (d. h. nach 110 m Rohrlänge). Am Ende der Schlange befindet sich ein automatisch gesteuertes Magnetventil, mit dem der Austrag gesteuert wird.

Durch die Dosierpumpe wird das lebende Startergemisch, hergestellt aus Propylenoxid, Zinkhexacyanocobaltat-ethylen-glykoldimethylether und Dipropylenglykol im Verhältnis der Masseanteile wie 500 : 12,3 : 800, mit einer Geschwindigkeit von 20 g/min eingespeist. Gleichzeitig wird durch die obere Einspeisung so viel Propylenoxid hinzugefügt, daß der Druck im Reaktor 0,5 MPa nicht übersteigt. Sobald das Reaktionsgemisch die zweite Einspeisung passiert hat, wird über diese ebenfalls Propylenoxid mit einer solchen Geschwindigkeit eingespeist, daß die Molmasse des Endproduktes 2200 beträgt. Das wird erreicht, indem die erste Einspeisung mit 75 g Propylenoxid/min und die zweite mit 105 g Propylenoxid/min arbeitet. Der Austrag an Polypropylenglykol beträgt 200 ± 10 ml/min. Das Produkt ist leicht opak und hat folgende Eigenschaften:

OH-Zahl:	51,1	Wärmezahl	= 0,012
Jod-Zahl:	0,12	Viskosität	= 542 mPa.s
pH-Wert:	6,83	Molmasse (PMA)	= 2100

